

В.Г. САЛЬНИК, канд. техн. наук,

ЗАТ "Славутський комбінат "Будфарфор"

В.А. СВИДЕРСЬКИЙ, докт. техн. наук, НТУ України "КПІ"

Л.П. ЧЕРНЯК, докт. техн. наук, корпорація "Укрнерудпром"

ВДОСКОНАЛЕННЯ СКЛАДУ ШЛІКЕРНИХ МАС ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ САНІТАРНОЇ КЕРАМІКИ

Наведено результати досліджень властивостей поверхні і гідрофільності глинистих компонентів мас для виготовлення санітарної кераміки і показано необхідність урахування цих параметрів як факторів впливу на процеси коагуляційного структуроутворення і технології литва виробів.

The paper gives results of investigation of surface and hydrophilic properties of clay components of the materials used to manufacture sanitaryware ceramics, and shows the necessity to allow for these parameters as factors affecting the processes of formation of the coagulation structure of slip and casting technologies.

Вступ. Впровадження технології виготовлення санітарної кераміки з фарфоро-вих мас (водопоглинання $\leq 0,5$ мас. %) замість фаянсових (водопоглинання ≤ 12 мас.%) і напівфарфорових (водопоглинання ≤ 5 мас. %) стало важливим фактором підвищення властивостей і конкурентоспроможності вітчизняних виробів [1, 2].

В Україні виробництво санітарної кераміки з фарфорових мас вперше було впроваджено на Славутському комбінаті „Будфарфор” [3], де згідно типової технологічної інструкції використовувались маси з вмістом, мас. %: глина веселовська 8 – 16 і новорайська 4 – 12, каоліни глуховецький мокрого збагачення 6 – 18 і сухого збагачення 2 – 5, просянський мокрого збагачення 4 – 16, новоселицький 5 – 9, кварцовий пісок 19 – 23, пегматит кондопозький 19 – 22, зламки фарфорові 9 – 13.

Глина, каолін і польовошпатовий матеріал вважаються класичними складниками фарфорових мас, що, перш за все, забезпечують необхідну ступень спікання і формування кристалізаційної структури типу муліт – кварц – склофаза, що визначає фізико-технічні властивості виробів. Згідно з цим на основі хімічного складу сировинних компонентів проводять розрахунки складу керамічної маси.

Проте використання в виробництві санітарної кераміки метода формування виробів литвом в пористі форми потребує урахування при визначенні складу маси значного числа властивостей сировинних компонентів, що впливають на процеси структуроутворення і технології [4].

Відомо, що властивості поверхні та гідрофільність глин і каолінів [5, 6] є суттєвими факторами впливу на структурно-механічні, реологічні та технологічні властивості їх водних систем. Проте ці фактори мало враховуються при практичному визначенні раціональних складів шлікерних мас для литва санітарної кераміки.

Характеристика дослідної сировини. Основними об'єктами дослідження в цій роботі стали проби глин і каолінів родовищ України та маси з їх застосуванням для виготовлення санітарної кераміки.

Прийняті для дослідження глини і каоліни за своїм складом мають спільні ознаки і суттєві відмінності.

Згідно класифікації ДСТУ Б В.2.7-60-97 по хімічному складу глини Ново-Райського, Веселовського (Андрійовського) родовищ Донбасу та Полозького родовища Запорізької області за вмістом Al_2O_3 відносяться до групи основних. При цьому Веско-гранітик містить дещо менше Al_2O_3 28,3 мас. % проти 30,8 – 31,4 мас. % для ДН-0 і ПЛГ-1.

Полозька глина ПЛГ-1 відрізняється відносно найменшим вмістом лужних (1,14 мас.%) і лужноземельних оксидів (1,40 мас.%).

За мінералогічним складом (рис. 1) глини Веселовського (Андрійовського) і Ново-Райського родовищ належать до гідролюдисто-каолінітових, а глина полозька глина ПЛГ-1 – до каолінітових.

Збагачений каолін типу КС-1 Глуховецького родовища відрізняється від такого ж Просянського родовища суттєво меншим вмістом Fe_2O_3 , лужноземельних оксидів. $CaO + MgO$ (0,53 проти 2,18 мас. %) і SiO_2 та SO_3 .

Незбагачені лужні каоліни типів КССК і Е2013 відрізняються від збагачених значно більшим вмістом $K_2O + Na_2O$ (4,04 – 5,70 проти 1,12 – 1,18 мас. %) і SiO_2 , значно меншим вмістом Al_2O_3 та втрат при прожарюванні.

Мінералогічний склад незбагаченого каоліну Е2013 (рис. 2) є аналогічним каоліну КССК, проте кількісне співвідношення породоутворюючих мінералів суттєво різниться. Каолін Е2013 характеризується відносно меншим вмістом каолініту при більшій концентрації кварцу і польового шпату.

При цьому співвідношення інтенсивностей аналітичних максимумів каолініту (3,58 А), кварцу (3,35 А) і мікрокліну (3,24 А) і відповідно їх кількісне співвідношення становить 0,4 : 1 : 1,5 проти відповідно 1 : 1 : 0,5 для КССК.

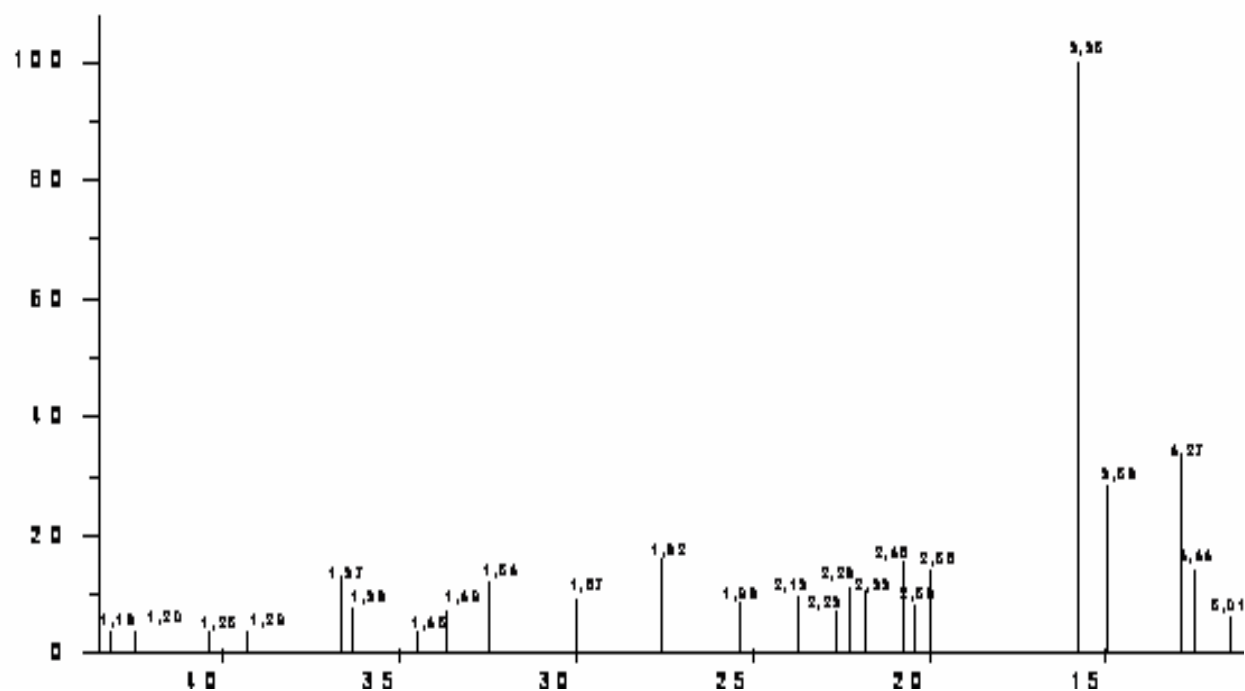


Рис. 1. Штрих-діаграма глини Веско-гранітик

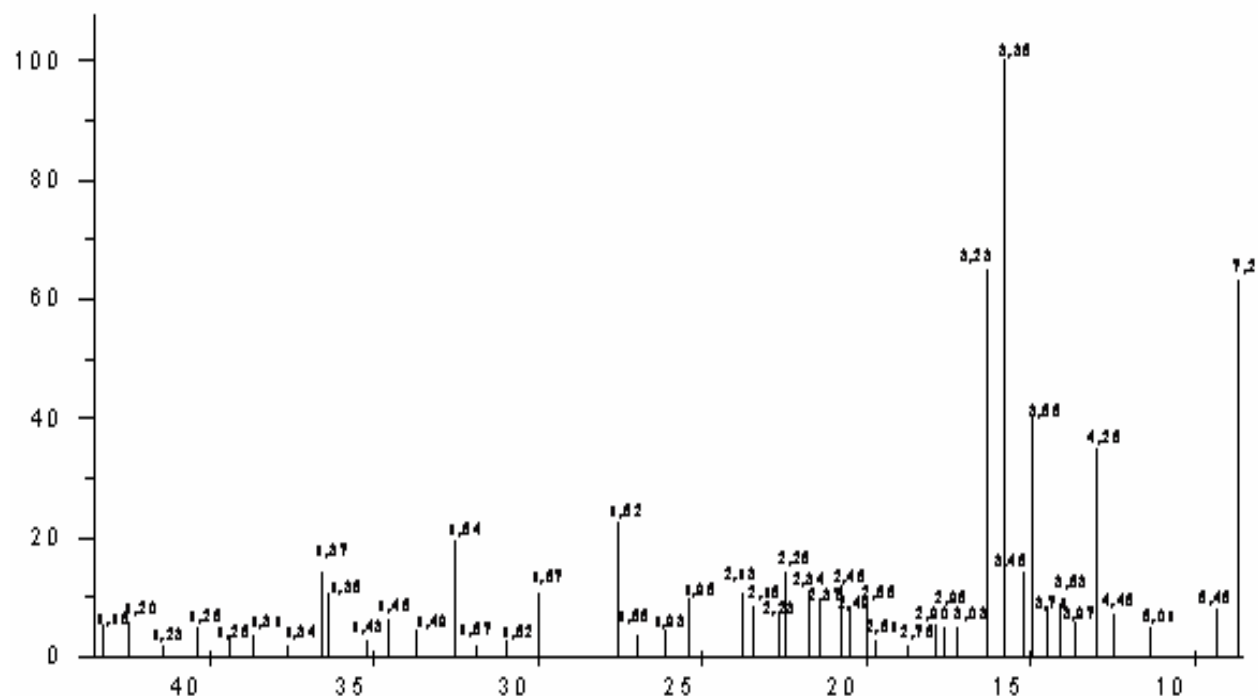


Рис. 2. Штрих-діаграма каоліну Е 2013

Аналіз дисперсності показав, що за вмістом найбільш тонкодисперсних

частинок – менш 0,001 мм та менш 0,01 мм досліджені проби глинистої сировини утворюють ряди:

Глина Веско-гранітик < ДН-0 < полозья ПЛГ-1.

Каолін збагачений глуховецький КС-1 < просянський КС-1.

Каолін незбагачений катеринівський Е2013 < глуховецький КССК < обознівський К0-1.

Властивості поверхні і гідрофільність дослідної сировини. Отримані нами результати експериментів свідчать (табл. 1), що за показниками коефіцієнту ліофільності [8, 9], досліджені проби сировини утворюють певні ряди гідрофільності:

Глина Веско-Гранітик < ДН-0 < полозья ПЛГ-1

Каолін збагачений глуховецький КС-1 < просянський КС-1

Каолін незбагачений катеринівський Е2013 < обознівський К0-1 < глуховецький КССК.

Таблиця 1

Властивості поверхні глинистих компонентів

Назва проби	Змочування при натіканні		Коефіцієнт ліофільності	Ефективна питома поверхня, м ² /г		Питома поверхня, м ² /г
	вода	бензол		вода	бензол	
Глина Веско-ранітик	0,053	0,276	0,193	52,39	14,68	0,72
ново-райська ДН-0	0,029	0,091	0,316	46,24	14,41	1,93
полозья ПЛГ-1	0,070	0,133	0,529	51,11	25,62	1,26
Каолін збагачений						
глуховецький КС-1	0,024	0,194	0,123	35,97	16,99	1,40
просянський КС-1	0,058	0,236	0,247	49,64	18,70	1,29
Каолін незбагачений	0,039	0,170	0,228	44,58	34,74	1,75
обознівський К0-1						
глуховецький КССК	0,061	0,145	0,418	19,86	14,30	0,75
катеринівський 2013	0,022	0,141	0,153	17,99	14,60	0,52

Відомо [10], що фільтруючі властивості шлікера зростають із зменшенням питомої поверхні сировинних компонентів. Отримані дані дають можливість розташувати дослідні компоненти за фільтруючими властивостями:

Глина Веско-Гранітик > полозья ПЛГ-1 > ДН-0

Каолін збагачений просянський КС-1 > глуховецький КС-1

Каолін незбагачений катеринівський Е2013 > глуховецький КССК > обознівський К0-1

Коагуляційна структура дослідних шлікерних мас.

Викладені результати досліджень хіміко-мінералогічного складу, властивостей поверхні та гідрофільності глинистих компонентів стали основою корегування складів мас для литва санітарної кераміки (табл. 2). При цьому в масі МЗЦ₂ у порівнянні з МЗЦ₁ і в масі ВЦ 5₂ у порівнянні з ВЦ 5 послідовно збільшували вміст глини і каоліну з відносно меншою гідрофільністю і меншою часткою тонкодисперсних фракцій.

Таблиця 2

Склади дослідних мас

Сировинні компоненти	Вміст компонентів, мас. %			
	МЗЦ	МЗЦ ₂	ВЦ 5	ВЦ 5 ₂
Глина Веско-Гранітик	2,98	16,0	13,6	25,8
ДН-0	13,05	-	12,2	-
полозька ПЛГ-1	9,44	9,44	-	-
Каолін збагачений				
глуховецький КС-1	5,2	5,2	6,0	12,0
прослянський КС-1	5,2	5,2	6,0	-
Каолін незбагачений				
обознівський К0-1	8,0	8,0	8,0	8,0
глуховецький КССК	16,0	-	15,0	-
катеринівський Е2013	14,0	30,0	15,0	30,0
Польовошпатована сировина				
Чалм озеро КПШМ 0,2-2	-	-	8,6	8,6
житомирська «горний» ПТ	-	-	4,5	4,5
граносієнітні відсів	13,13	13,13		
бій фарфоровий	13,0	13,0	11,1	11,1

Дослідження деформаційних процесів шлікерних мас [11, 12] виявило (табл. 3 и табл. 4), що за характером розвитку деформацій швидкої еластичної ϵ_0' , повільної еластичної ϵ_2' та пластичної $\epsilon_1'\tau$ вони відносяться до 3-го структурно-механічного типу, коли $\epsilon_0' > \epsilon_1'\tau > \epsilon_2'$. Проте існує певна різниця в кількісних значеннях та співвідношенні вказаних різновидів деформації.

Так шлікерна маса МЗЦ₂ відрізняється від МЗЦ₁ меншим розвитком ϵ_0' і

більшим ε_2' , $\varepsilon_1'\tau$, що становлять $7,14 \cdot 10^8$, $1,75 \cdot 10^8$, $5,49 \cdot 10^8$ проти відповідно $7,97 \cdot 10^8$, $0,82 \cdot 10^8$, $4,82 \cdot 10^8$.

Шлікерна маса ВЦ 5₂ відрізняється від ВЦ 5 більшим розвитком ε_0' , $\varepsilon_1'\tau$ і меншим ε_2' , що становлять $8,70 \cdot 10^8$, $5,99 \cdot 10^8$, $1,32 \cdot 10^8$ проти відповідно $6,10 \cdot 10^8$, $5,52 \cdot 10^8$, $2,47 \cdot 10^8$.

Отже в масі МЗЦ₂ у порівнянні з МЗЦ при збільшенні концентрації глини Веско-гранітик замість ДН-0 і каоліну катеринівського Е 2013 замість КССК зменшується кількість найбільш міцних контактів частинок типу кут-кут, кут – ребро, ребро – ребро та збільшується кількість контактів типу плоскість – кут, плоскість – ребро, плоскість – плоскість. Збільшення пластичної деформації вказує на підвищення плинності лікеру.

Таблиця 3

Структурно-механічні характеристики шлікерних мас

Назва проби	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	умовна статична межа плинності P_{k1} , Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	еластичність, λ	статична пластичність $\frac{P_{k1}}{c} \cdot 10^2 \eta_1$, с ⁻¹	період істинної релаксації θ_1 , с	умовний модуль деформації $E_e \cdot 10^{-3}$, ерг/см ³
МЗЦ	2,51	24,4	11,87	41,5	0,09	0,29	1830,8	1,47
МЗЦ ₂	2,80	11,4	12,18	36,4	0,20	0,33	1616,3	1,39
ВЦ 5	3,28	8,11	8,16	36,2	0,29	0,23	1552,6	1,42
ВЦ 5 ₂	2,30	15,20	16,12	33,4	0,13	0,48	1671,9	1,25

В масі ВЦ 5₂ у порівнянні з ВЦ 5 при збільшенні концентрації глини Веско-гранітик замість ДН-0 і ПЛГ-1, каоліну Е 2013 замість КССК збільшується кількість найбільш міцних контактів частинок типу кут – кут, кут – ребро, ребро – ребро та зменшується кількість контактів типу плоскість – кут, плоскість – ребро, плоскість – плоскість. Збільшення пластичної деформації також вказує на підвищення плинності лікеру.

Незалежно від вказаних відмінностей у кількісному співвідношенні швидкої та повільної еластичної деформації лікерні маси МЗЦ₂ і ВЦ 5₂ характеризуються меншим від мас МЗЦ і ВЦ 5 умовним модулем деформації E_e , що відображує ступінь сил молекулярної взаємодії і енергії зв'язку частинок дисперсної фази.

Структурно-механічними факторами зменшення стійкості глинистих суспензій є зменшення найбільшої пластичної в'язкості η_1 , періоду істинної релаксації θ_1 та збільшення статичної пластичності. Згідно з цим за кінетичною стійкістю лікерних мас визначається, що МЗЦ₂ < МЗЦ і ВЦ 5₂ < ВЦ 5.

Аналіз реологічних властивостей показує зменшення в'язкості η_m^x і підтверджує зростання плинності у випадку мас МЗЦ₂ і ВЦ 5₂.

Таблиця 4

Реологічні властивості дослідних лікерних мас

Назва проби	Умовна динамічна межа плинності P_{k2} , Па	Найменша пластична в'язкість $\eta_m^x \cdot 10^{-2}$, Па·с	Динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹	Плинність $1/\eta_m^x \cdot 10^2$
МЗЦ	417,7	0,24	17,40	4,17
МЗЦ ₂	407,8	0,19	21,46	5,26
ВЦ 5	277,2	0,34	8,15	2,94
ВЦ 5 ₂	438,6	0,29	15,12	3,45

Проведені тестування показали кореляцію вказаних вище параметрів коагуляційного структуроутворення і технології литва виробів, при цьому підвищення фільтраційних властивостей лікерних мас МЗЦ₂ і ВЦ 5₂ з рівною вологістю підтверджує зменшення плинності на гіпсовій дошці і збільшення маси відливки за одиницю часу (в 1,1 – 1,2 раза через 10 хв.).

Висновки:

1. Необхідними умовами визначення складів мас для виготовлення санітарної кераміки є досягнення певних параметрів коагуляційного структуроутворення при формуванні методом литва і кристалізаційного структуроутворення фарфору при випалі виробів.

2. Хіміко-мінералогічний склад маси є вагомим фактором структуроутворення будівельного фарфору, при цьому параметри коагуляційної структури шлікеру суттєво залежать від дисперсності, властивостей поверхні і гідрофільності сировинних компонентів.

3. Відповідна заміна глини і каоліну на близькі за хімічним складом, але більш грубодисперсні і менш гідрофільні – сприяє зменшенню кінетичної стійкості і підвищенню фільтраційних властивостей шлікерних мас, що має особливе значення при застосуванні технології литва під тиском.

Список літератури: 1. Бледных В.Н., Бутылева Е.С., Ширинских В.Д. Опыт производства санитарно-строительных изделий из фарфоровых масс. – М.: ВНИИЭСМ, 1974. – 27 с. 2. Белостоцкая Н.С., Шейнин Е.И. Современное оборудование и технология производства санитарных керамических изделий. – М.: ВНИИЭСМ, 1978. – 50 с. 3. Гаврилова И.А., Белякова Е.С. Совершенствование технологии производства и внедрение КСУКП на Славутском заводе «Стройфарфор» // ВНИИ-ЭСМ. Сер. Керамическая промышленность. – 1978. – Вып.10. – С. 3 – 6. 4. Сальник В.Г., Свидерський В.А., Черняк Л.П. Особливості формування структури і технологія виробництва санітарної будівельної кераміки // Вісник НТУ “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2006. – № 13 – С. 120 – 123. 5. Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н., Тарасевич Ю.И., Ничипоренко С.П. Лиофильность и физико-химическая механика дисперсий глинистых минералов // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – К.: Наукова думка. – 1968. – С. 3 – 13. 6. Куковский Е.Г. Роль поверхности глинистых минералов во взаимодействии с дисперсионной средой // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – К.: Наукова думка. – 1968. – С. 14 – 19. 7. Пащенко А.А., Крупа А.А., Свидерский В.А. К вопросу определения гидрофобности пористых дисперсных материалов // Докл. АН УССР. – Сер. Б. – 1974. – № 10. – С. 913 – 916. 8. Гидрофобный вспученный перлит / А.А. Пащенко, М.Г. Воронков, А.А. Крупа, В.А. Свидерский. – Киев: Наукова думка, 1977. – 204 с. 9. Высоцкая Н.И. Интенсификация процесса получения санитарных керамических изделий на основе исследования структурно-механических свойств литейных масс: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.11 / ВНИИстром. – Красково, 1983. – 22 с. 10. Физико-химическая механика дисперсных минералов. Под общ. ред. Ничипоренко С.П. / Ничипоренко С.П., Круглицкий Н.Н., Панасевич А.А., Хилько В.В. – К.: Наукова думка, 1974. – 246 с.

Надійшла до редколегії 22.01.08